

HALOGENATED SILVER COLOR PHOTSENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP11174611
Publication date: 1999-07-02
Inventor(s): EZURE HIDETOSHI; FUKUWATARI NAKO; UEDA EIICHI
Applicant(s): KONICA CORP
Requested Patent: ☐ JP11174611
Application Number: JP19970341392 19971211
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C1/04 ; G03C7/00 ; G03C7/392
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the color image keeping property, especially the preservability in relation to the dark color, and to improve the developing property by containing a polymer having a switching function in at least one layer of a photosensitive emulsion layer and a non-photosensitive layer.

SOLUTION: At least one layer of multiple halogenated silver color photosensitive emulsion layers and a non-photosensitive layer contains a polymer having a switching function, and this polymer having a switching function has the oxygen barrier performance in the condition that the polymer forms a hydrogen bond. The polymer having a switching function has a characteristic that the hydrogen bond is reversibly formed and dissociated in the same polymer molecule or between two kinds or more of polymer molecules. The polymer having a switching function forms hydrogen bond for network in the polymer molecule or between the molecules or between a material existing near and having a hydrogen bonding characteristic in a layer coated with the polymer having a switching function and dried so as to realize the oxygen barrier performance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 9584-039-999
SERIAL NUMBER: 10/629,524
REFERENCE: B11

JP 11174611 discloses a silver halide color photographic material containing switching polymer. The switching polymer is defined as follows:

[0015] The polymer having switching function of the present invention is a polymer having in its side chains a groups which can form hydrogen bonding inside the polymer or between the polymer molecules (hereinafter, may be referred to as "hydrogen-bonding-group"), and especially, the hydrogen bonding is formed not inside the same side chain but between a hydrogen-bonding donor and a hydrogen-bonding acceptor.

[0016] The hydrogen-bonding donor means a group providing the hydrogen-bonding acceptor with a moiety to form hydrogen bonding; the hydrogen-bonding acceptor means a group which accepts the moiety to form hydrogen bonding from the hydrogen-bonding donor.

[0037] Examples of monomer units having the hydrogen-bonding donor group having switching function of the present invention are as follows:

[0038] (meth)acrylic amides, such as acrylic amide, ... N-methylacrylicamide....

[0039] Examples of monomer units having the hydrogen-bonding acceptor group having switching function of the present invention are as follows:

[0040] ... (meth)acrylic amides, such as acrylic amide, ... N-methylacrylicamide..., N, N-dimethylmethacrylicamide,....

[0045] The hydrogen-bonding polymer of the present invention has the following structure or combination:

[0046] (1) to combine a polymer comprising the hydrogen-bonding donor groups as the main constituent and a polymer comprising the hydrogen-bonding acceptor groups as the main constituent.

[0047] (2) to have both the hydrogen-bonding donor groups and the hydrogen-bonding acceptor groups as a co-polymer.

[0048] (3) such copolymer can be any of random copolymer, block copolymer and graft copolymer. In case it is graft copolymer, it is preferable to separate the donor and the acceptor as grafted portion and main chain.

[0050] Examples of the polymer used for the present invention include, but not limited to (the ratio is shown as mole %):

[0051] (a) Random copolymer (RCP)

(b) Block copolymer (BCP)

(c) Graft polymer

GCP-1: Poly(methacrylic acid (main)-	graft-poly(N-tert-butylacrylamide)(branch)	(70:30)
GCP-2: Poly(acrylic acid)-	graft-poly(2-N-hydroxyethylacrylicamide)	(55:45)
GCP-3: Poly (N-butylmethacrylic amide)-	graft-poly (N-hydroxyethylmethacrylate)	
GCP-4: Poly (2-carboxyethylacrylate)-	graft-poly(2-N, N-dimethylaminoethylacrylate)	(50:50)
GCP-5: Poly(acry)-	graft-poly(2-N, N-dimethylaminoethylacrylate)	(65:35)
GCP-6: Poly (N-tert-butylacrylamide)-	graft-poly(2-N, N-dimethylaminoethylacrylate)	(50:50)
GCP-7: Poly (2-N, N-dimethylaminoethylacrylate) -	graft-poly (2-carboxyethylacrylate)	(65:35)
GCP-8: Poly(acrylicamide)-	graft-poly(N, N-dimethylacrylamide)	(40:60)

...

[0055] [Example producing GCP-8]

...

[0057] ...

It was confirmed that the graftpolymer GCP-8 obtained by the above method was polyacrylic acid (main chain component) about 40 mole % and poly (N, N-dimethylacrylamide) (side chain component) about 60 mole %. The weight average molecular weight of the macromonomer was 20,000.

Chemical names:
JPH11-174611

[0038]

Esters of acrylate (or methacrylate):

acrylic acid,
chloroacrylic acid,
2-hydroxyethyl acrylate,
2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl acrylate,

methacrylic acid,
2-hydroxyethyl methylacrylate,
2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate;

as acrylamide (or methacrylamide):

acrylamide,
chloroacrylamide,
N-methyl acrylamide,
N-n-propyl acrylamide,
N-isopropyl acrylamide,
N-cyclopropyl acrylamide,
N-tert-butyl acrylamide,
N-phenyl acrylamide,
N-cyclohexyl acrylamide,
N-benzyl acrylamide,
N-hydroxyethyl acrylamide,
N-methoxyethyl acrylamide,
N-(2-acetoxyethyl) acrylamide,
diacetone acrylamide,
N-(β -cyanoethyl) acrylamide,
maleic anhydride,
itaconic acid.

methacrylamide,
N-methyl methacrylamide,
N-n-propyl methacrylamide,
N-isopropyl methacrylamide,
N-cyclopropyl methacrylamide,
N-tert-butyl methacrylamide,
N-phenyl methacrylamide,
N-cyclohexyl methacrylamide,
N-benzyl methacrylamide,
N-hydroxyethyl methacrylamide,
N-methoxyethyl methacrylamide,
N-(2-acetoxyethyl) methacrylamide,
N-(β -cyanoethyl) methacrylamide,

[0040]

Acrylate (methacrylate):
dimethylaminoethyl acrylate,

as acrylamide (or methacrylamide):

N-methyl acrylamide,
N-ethyl acrylamide,
N-n-propyl acrylamide,
N-iso-propyl acrylamide,
N-cyclopropyl acrylamide,
N-butyl acrylamide,
N-tert-butyl acrylamide,
N-phenyl acrylamide,
N-cyclohexyl acrylamide,
N-hydroxyethyl acrylamide,
N-methoxyethyl acrylamide,
N-(2-acetoxyethyl) acrylamide,
diacetone acrylamide,
N-(β -cyanoethyl) acrylamide,
N-acryloyl piperidine,
N,N-dimethyl acrylamide,
N,N-diethyl acrylamide,
dimethylaminoethyl acrylamide,
N,N-diethyl acrylamide,
N-acryloyl pyrrole,
1-N-acryloyl pyrrolidine,
1-N-acryloyl pyrazoline,
N-acryloyl piperazine,
N-acryloyl morpholine,

Vinyl monomer having ring base:

4-vinylpyridine,
vinyl-imidazole,
N-vinyl, ??
N-vinyl-pyrrolidone.

dimethylaminoethyl methacrylate;

N-methyl methacrylamide,
N-ethyl methacrylamide,
N-n-propyl methacrylamide,
N-iso-propyl methacrylamide,
N-cyclopropyl methacrylamide,
N-butyl methacrylamide,
N-tert-butyl methacrylamide,
N-phenyl methacrylamide,
N-cyclohexyl methacrylamide,
N-hydroxyethyl methacrylamide,
N-methoxyethyl methacrylamide,
N(2-acetoxyethyl) methacrylamide,

N-(β -cyanoethyl) methacrylamide,
N-methacryloyl piperidine,
N,N-dimethyl methacrylamide,
N,N-diethyl methacrylamide,

N,N-diethyl methacrylamide,
N-methacryloyl pyrrole,
1-N-methacryloyl pyrrolidine,
1-N-methacryloyl prazoline,
N-methacryloyl piperazine,
N-methacryloyl morpholine.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174611

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 2 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 C 1/04		G 0 3 C 1/04
7/00	5 2 0	7/00 5 2 0
7/392		7/392 A
// C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 37 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-341392
(22) 出願日 平成9年(1997)12月11日

(71) 出願人 000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(72) 発明者 江迎 秀敏
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内
(72) 発明者 福渡 直子
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内
(72) 発明者 上田 栄一
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 暗褪色が起り難く、かつ現像進行性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【構成】 支持体上の多層のハロゲン化銀カラー感光性乳剤層あるいは非感光性層の少なくとも1層が、スイッチ機能を有するポリマーを含有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に構成されている多層のハロゲン化銀カラー感光性乳剤層あるいは非感光性層の少なくとも1層が、スイッチ機能を有するポリマーを含有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 前記スイッチ機能を有するポリマーが同一ポリマー分子内で水素結合を形成し得るポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 前記スイッチ機能を有するポリマーが2種以上のポリマー分子間で水素結合し得るポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、詳しくは色画像の保存性及び現像進行性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。特に、色素画像の保存性及び現像進行性に優れたハロゲン化銀カラー写真印画紙感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、画像様に露光を与えたあと発色現像処理をするカラー画像形成方法により、ハロゲン化銀により酸化された芳香族一級アミン現像主薬と色素形成カプラーとが反応し、色画像が形成される。一般にカラー画像形成方法は、減色法による色再現法がよく使われ、青、緑及び赤味を再現するために、それぞれの補色の関係にあるイエロー、マゼンタ及びシアンの色画像が形成される。このようにして形成された色素画像は、長時間保存されている間に、光に曝されたり、また光に曝される時間は短くとも長時間暗所に保存されたりする。このような保存状態において、その状態によっては著しく褪色することが知られており、一般に、前者の光の場合の褪色を光褪色、後者の場合の褪色を暗褪色と呼んでいる。カラー写真を記録用として半永久的に保存することが多々あるが、このような光褪色と暗褪色による色素画像退色を極力抑さえて、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色素画像の総合的な三色カラーバランスを初期に近い状態で保持することが要望されている。しかしながら、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色素画像の光褪色と暗褪色の程度は、これら各色素画像によって差異があるため、前者三色の総合的なカラーバランスが崩れてしまい、色素画像の画質が劣化するという不都合があった。光褪色と暗褪色の程度は、用いるカプラー、保存条件やその他の要因によって異なる。暗褪色の多くの場合、高温及び高湿の条件下での保存性が原因であり、シアンの色素画像に次いでイエローの色素画像、マゼンタ色素画像の順に暗褪色が起

り易く、特にシアンの色素画像は他の色素画像に比較して大きい。また光褪色については、紫外線の豊富な光で、シアンの色素画像に次いでイエローの色素画像、マゼンタの色素画像の順に、光褪色が起こり易い傾向にある。従って、長時間にわたる保存による、イエロー、マゼンタ及びシアンの三色の総合的なカラーバランスを良好に維持するためには、シアンの色素画像の光褪色と暗褪色を極力抑えることが必要とされ、今まで光褪色と暗褪色の改良が、種々の試みがなされてきた。このような試みは大きく二つの方法に分けることができ、一つは褪色性の少ない色素画像を形成し得る新しいカプラーを開発することであり、他の一つは褪色を防止する新しい添加剤を開発することであった。後者の一つの対策例として、特開昭63-44658号、同63-250648号、同64-537号公報及びWO88/00723号明細書に記載の水不溶性のポリマーをカプラーとともに乳化分散することによって暗褪色を抑制する技術が開示されている。この技術により、色素画像の暗褪色を改善することはできるようになったが、しかし現像進行性が遅くなり、新たな問題点が発生している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、色画像の保存性に、特に暗褪色性に対する保存性が優れ、かつ現像進行性を向上させたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0005】(1) 支持体上に構成されている多層のハロゲン化銀カラー感光性乳剤層あるいは非感光性層の少なくとも1層が、スイッチ機能を有するポリマーを含有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0006】(2) 前記スイッチ機能を有するポリマーが同一ポリマー分子内で水素結合を形成し得るポリマーであることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】(3) 前記スイッチ機能を有するポリマーが2種以上のポリマー分子間で水素結合し得るポリマーであることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0008】本発明を詳述する。

【0009】ハロゲン化銀カラー写真感光材料の暗褪色性を抑制する一つの性質として、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を構成する層の少なくとも1層に酸素バリアー性ポリマーがあると、暗褪色性が抑えられることを本発明者は発見したが、更に本発明者は、これに対して本発明のスイッチ機能を有するポリマーが水素結合を形成した状態で酸素バリアー性を有することを見出したので

ある。

【0010】本発明におけるスイッチ機能を有するポリマーというのは、外部刺激の有無により、同一ポリマー分子内、または2種以上のポリマー分子間で、水素結合が可逆的に形成、解離する性質を持つポリマーのことをいう。詳しくは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を構成している親水性の感光性層あるいは非感光性層を形成させた状態で、該ポリマー分子内で、または該ポリマー分子間で、水素結合が形成され、また現像処理工程における処理液中（温度及び／またはpHの条件によって若干形成され易さが異なるが）では、形成されていた水素結合が一時的に解離し、次に現像処理乾燥工程後においては、再度、水素結合を形成することができる機能を持つポリマーをいう。

【0011】スイッチ機能と酸素バリアー性との関連を更に詳細に説明すると、スイッチ機能を有するポリマーが塗布乾燥された層の中で、該ポリマーがスイッチ機能により該ポリマー分子内で、または該ポリマー分子間で、あるいはその近傍にある水素結合可能な物質との間で、水素結合を形成し、水素結合されたポリマーがネットワーク化されることによって酸素バリアー性能が発現されると、本発明者は考えている。

【0012】一方、現像処理工程の処理液中では、水素結合が形成されたポリマーとその周辺は、水素結合が解離され、そこを自由に現像液等の処理液が通過し、各層の隅々まで現像液等の処理液が行き渡り、現像阻害などを起こすことなく、現像等の処理が促進される。更に現像処理後乾燥されると、該ポリマー分子内、またはポリマー分子間で再び水素結合が同様に形成され、再び酸素バリアー性能が発現される。

【0013】本発明は、このように暗退色を抑制し、更に現像進行性も促進するという、今まで相反していた2つの性質を同時に解決する画期的な発明である。

【0014】次に本発明のスイッチ機能を有するポリマーについて詳述する。

【0015】本発明のスイッチ機能を有するポリマーとは、該ポリマー分子内、または該ポリマー分子間で水素結合を形成し得る基（以降、水素結合性基ということもある）を該ポリマーの側鎖に有するものであって、特に水素結合性基が、同一の基の中で水素結合するのではなく、水素結合性ドナーと水素結合アクセプターとの間で水素結合が形成されるポリマーである。

【0016】水素結合性基ドナーとは、水素基が水素結合する相手の水素結合性基（アクセプター）に対して水素結合の手を出すものをいい、水素結合性基アクセプターとは、水素結合する相手の水素結合性基（ドナー）の水素基からの水素結合の手を受けるものをいう。

【0017】本発明において、水素結合性ドナー基は水素結合する手を有する基であり、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミド基、N-置換アミド基等が挙げられ、

カルボキシル基、ヒドロキシ基が好ましい。

【0018】本発明において、水素結合性アクセプター基は水素結合する手を受け入れる基であり、アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アミド基、N-置換アミド基、N, N-置換アミド基等が挙げられ、アミド基、N-置換アミド基、N, N-置換アミド基が好ましい。

【0019】本発明の水素結合を形成し得るポリマーは、水素結合性ドナー基と水素結合性アクセプター基をポリマー分子内に両方有し、同一ポリマー分子内で水素結合を形成し得るもの、また、主に水素結合性ドナー基を有するポリマーと水素結合性アクセプター基を主に有するポリマーとのポリマー分子間で水素結合をし得るものとの二つに大別出来る。

【0020】水素結合性ドナー基あるいは水素結合性アクセプター基を主に有するポリマーとは、ポリマーの側鎖の基が全て水素結合性ドナー基あるいは水素結合性アクセプター基のモノマーユニットからなるポリマーであっても、また水素結合性ドナー基を有するモノマーユニットの他に水素結合性アクセプター基や水素結合に関与しない基のモノマーユニット、あるいは水素結合性アクセプター基を有するモノマーユニットの他に水素結合性ドナー基や水素結合に関与しない基のモノマーユニットも含むコポリマーであってもよい。水素結合性ドナー基あるいはアクセプター基を有するモノマーユニットのコポリマー中の全モノマーユニットに対する割合は、少なくとも60モル%であり、好ましくは80モル%である。本発明のコポリマー中には、水素結合に関与しないモノマーユニットをコポリマーが疎水性ポリマーにならない程度に含んでいてもよいが、少ない方がよく、30モル%以下、さらには10モル%以下がよい。また本発明のコポリマーはアニオン性、あるいはカチオン性の基を含有してもよく、全モノマーユニットに対して、多くとも10モル%、好ましくは5モル%以下である。

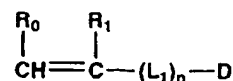
【0021】本発明の水素結合性基を有するポリマーを構成するモノマーユニットは下記一般式（1）、（2）及び（3）で表されるものである。

【0022】水素結合性ドナー基を有するモノマーユニットを一般式（1）に示す。

【0023】

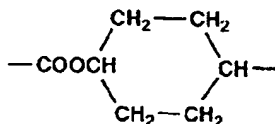
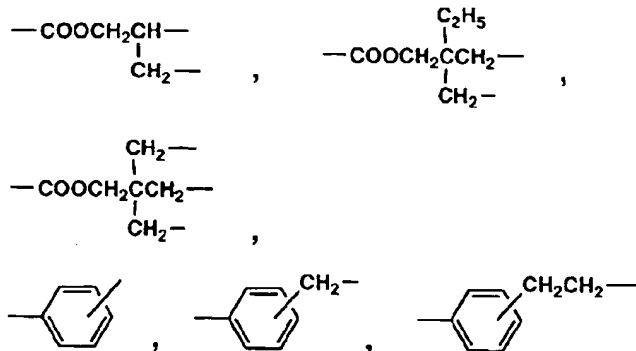
【化1】

一般式(1)



【0024】ここで、 R_0 は水素原子、またはカルボキシル基を表し、 R_1 は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、 L_1 は2～4価の連結基を表し、Dは水素結合性ドナー基で、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、または $-CONHR_2$ を表し、pは0または1であり、 L_1 として

は、例えば： $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、
 【0025】
 【化2】



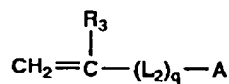
【0026】等を挙げることが出来、また、 R_2 としては、例えば：水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、アセチル基、アセトアセチル基、ホルミル基等を挙げることが出来る。

【0027】水素結合性アクセプター基を有するモノマーユニットを一般式(2)に示す。

【0028】

【化3】

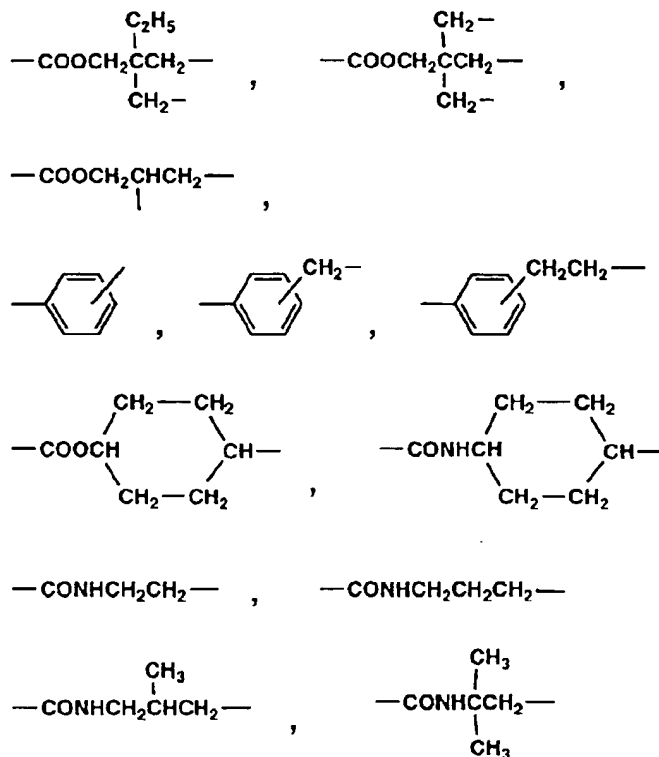
一般式(2)



【0029】ここで、 R_3 は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、 L_2 は2～4個の連結基を表し、Aは水素結合性アクセプター基で、 $-\text{CONR}_4\text{R}_5$ 、または $-\text{NR}_6\text{R}_7$ を表し、qは0または1であり、 L_2 としては、例えば： $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、

【0030】

【化4】

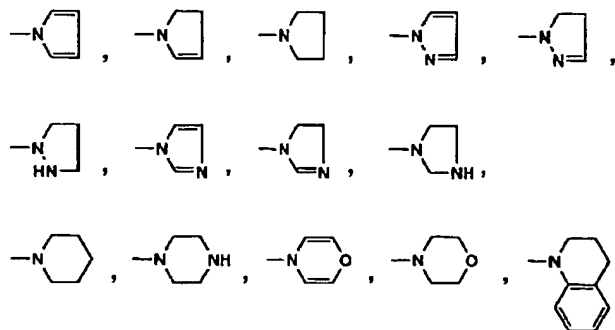


【0031】等を挙げることが出来、また、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は、水素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、アセチル基、アセトアセチル基、ホルミル基、炭素原子数3～8のアルコキシエチル基、シアノエチル基、ヒドロキシエチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、炭素原子数3～6

のヒドロキシシクロアルキル基等を挙げることが出来、 R_4 と R_5 また R_6 と R_7 がそれぞれAとNと共に環を巻いてもよく、例えば：

【0032】

【化5】



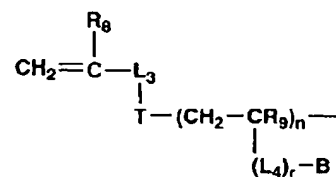
【0033】等を挙げることが出来る。ただし、 R_4 と R_5 が同時に水素原子にはならない。

【0034】水素結合性ドナー基またはアクセプター基を有するマクロモノマーを一般式(3)に示す。

【0035】

【化6】

一般式(3)



【0036】ここで、 R_8 と R_9 は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、 L_3 は連鎖移動残基Tと結

合し得る2価の連結基を表し、 L_4 は2~4価の連結基であり、一般式(1)及び一般式(2)のもと同様な連結基をあらわし、Bは水素結合性ドナー基Dあるいは水素結合性アクセプター基Aを表し、 r は0または1であり、 L_3 とTとは、例えば、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ 等を挙げることが出来る。

【0037】本発明のスイッチ機能を有する水素結合性ドナー基を有するモノマーユニットの例を下記に挙げる。

【0038】アクリレート(あるいはメタクリレート)エステル類として：アクリル酸、メタクリル酸、クロロアクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアミド(あるいはメタクリルアミド)類として：アクリルアミド、メタクリルアミド、クロロアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(β -シアノエチル)アクリルアミド、N-(β -シアノエチル)メタクリルアミド、無水マレイン酸、イタコン酸。

【0039】本発明のスイッチ機能を有する水素結合性アクセプター基を有するモノマーユニットの例を下記に挙げる。

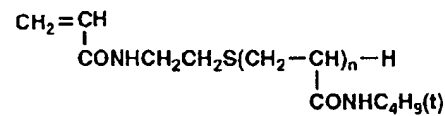
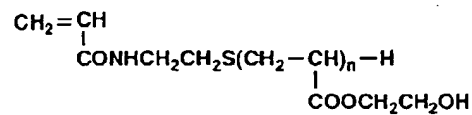
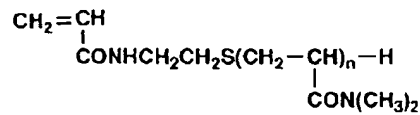
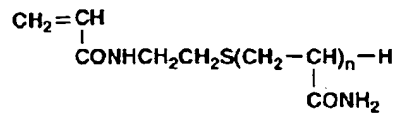
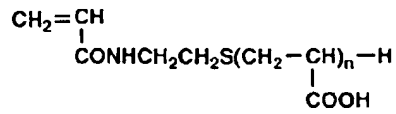
【0040】アクリレート(メタクリレート)類として、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド(あるいはメタクリルアミド)類として：N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(β -シアノエチル)アクリルアミド、N-(β -シアノエチル)メタクリルアミド、無水マレイン酸、イタコン酸。

ド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(β -シアノエチル)アクリルアミド、N-(β -シアノエチル)メタクリルアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、Nアクリロイルピロール、メタクリロイルピロール、N-アクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルピロリジン、1-N-アクリロイルピラゾリジン、1-N-メタクリロイルピラゾリジン、N-アクリロイルピペラジン、N-メタクリロイルピペラジン、N-アクリロイルピペラジン、N-メタクリロイルピペラジン、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリン、等。環状基を有するビニルモノマーとして：4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリン、N-ビニルピロリドン等を挙げることが出来る。

【0041】水素結合性ドナー基またはアクセプター基を有するポリマーを有するマクロモノマーユニットとしては、下記のようなものを挙げることが出来る。

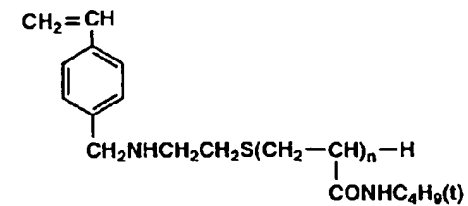
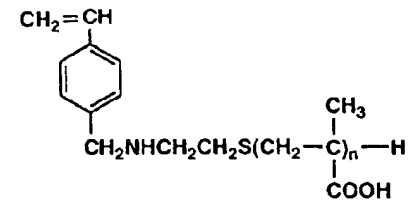
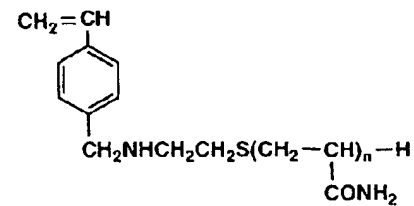
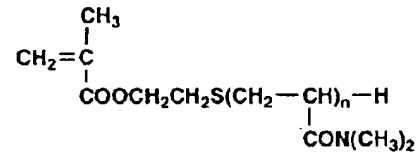
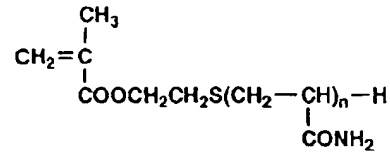
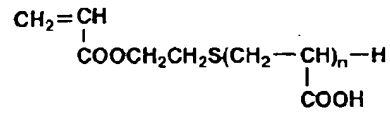
【0042】

【化7】



【0043】

【化8】



【0044】上記水素結合性モノマーユニットと共重合し得る水素結合性を持たないモノマーユニットとしては：アクリル酸（あるいはメタクリル酸またはクロロアクリル酸、）エステルとして：メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチル- α -クロロアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレ

ート、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、4-クロロブチルアクリレート、4-クロロブチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルアクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート等。ビニルエステル類として：ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等、オレフィン類として：エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等。スチレン類として：スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸メチル等。ビニルエーテル類として：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等、スルホン酸を有するモノマーとしては：スチレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-ブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-ブタンスルホン酸（これらの金属塩またはアンモニウム塩であってもよい）等、その他アンモニウム塩類を有するモノマーとして：例えば、N, N, N-トリメチルビニルベンジルアンモニウム・クロライド等を挙げることが出来る。

【0045】本発明の水素結合性ポリマーの構成あるいは組み合わせには下記のようなものがある。

【0046】1) 水素結合性ドナー基を主成分とするポリマーと水素結合性アクセプター基を主成分とするポリマーとを組み合わせる。

【0047】2) 水素結合性のドナー基とアクセプター基の両方の基を共重合の形で有している。

【0048】3) 共重合の場合、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合いずれの形でよい。水素結合を効果的に形成させるためには、ブロック共重合とグラフト共重合の方がランダムより好ましい。グラフト共重合の場合にはグラフト部分と主鎖とをドナーとアクセプターに分けて重合するのが好ましい。

【0049】4) 水素結合性基を持たないモノマーユニットの含有率はせいぜい30モル%以下が良く、10モル%以下がより好ましい。

【0050】本発明に用いられるポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。数字の比はモル%である。

【0051】(a) ランダムコポリマー (RCP)

RCP-1 ポリ(アクリル酸-コ-2-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:50)

RCP-2 ポリ(メタクリル酸-コ-N-tert-ブチルアクリルアミド) (50:50)

RCP-3 ポリ(アクリルアミド-コ-i-so-プロピルアクリルアミド) (40:60)

RCP-4 ポリ(p-ヒドロキシメチルスチレン-コ-N-i-so-プロピルアクリルアミド) (40:60)

RCP-5 ポリ(アクリルアミド-コ-2-ヒドロキシエチルアクリレート) (40:50)

RCP-6 ポリ(p-アミノスチレン-メタクリル酸) (50:50)

(b) ブロックコポリマー (BCP)

BCP-1 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート-コ-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:50)

BCP-2 ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート-コ-N-tert-ブチルアクリルアミド) (60:40)

BCP-3 ポリ(アクリル酸-コ-N-i-so-プロピルアクリルアミド) (40:60)

BCP-4 ポリ(アクリルアミド-コ-2-カルボキシエチルアクリレート) (50:50)

BCP-5 ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート-コ-2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド) (50:50)

BCP-6 ポリ(2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート-N-シクロプロピルアクリルアミド) (40:60)

(c) グラフトポリマー

GCP-1 ポリメタクリル酸(幹)-グラフト-ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)(枝) (70:30)

GCP-2 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(2-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド) (55:45)

GCP-3 ポリ(N-ブチルメタクリルアミド)-グラフト-ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (50:50)

GCP-4 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート)-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:50)

GCP-5 ポリアクリル-グラフト-ポリ(2-N, N

-ジメチルアミノエチルアクリレート) (65:35)
 GCP-6 ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド) (50:50)
 GCP-7 ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド)-グラフト-ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート) (65:35)
 GCP-8 ポリアクリルアミド-グラフト-ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド) (40:60)
 GTP-1 ポリ(アクリル酸-コメタクリル酸)-グラフト-ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド) (30:20:50)
 GTP-2 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(アクリルアミド-コ-N-tert-ブチルアクリルアミド) (55:25:20)
 GTP-3 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(アクリルアミド-コ-2-ヒドロキシアクリレート) (40:50:10)
 GTP-4 ポリメタクリル酸-グラフト-ポリ(2-N, N-ジブチルアミノエチルアクリルアミド-コ-2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:30:20)
 GTP-5 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート-コ-アクリル酸)-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (30:15:55)
 GTP-6 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート-コ-2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (30:20:50)
 GTP-7 ポリ(アクリル酸-コ-2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グラフト-ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド) (40:10:50)
 GTP-8 ポリ(スチレン-コ-メタクリル酸)-グラフト-ポリアクリルアミド (10:60:30)
 GTP-9 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(3-N-メチルアミノプロピルアクリレート-コ-ブチルアクリレート) (45:45:10)
 GTP-10 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド-コ-N-n-プロピルアクリルアミド) (35:25:40)
 GTP-11 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート-コ-ヒドロキメチルスチレン)-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート) (30:55:15)
 (d) ポリマーの混合
 MP-1 ポリアクリル酸:ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド) (50:50)
 MP-2 ポリアクリル酸:ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド) (55:45)

MP-3 ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート):ポリアクリルアミド (50:50)
 MP-4 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート):ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:50)
 MP-5 ポリアクリル酸:ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (65:35)
 MP-6 ポリアクリルアミド:ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド) (50:50)
 MP-7 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート):ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド) (65:35)
 MP-8 ポリアクリル酸:ポリメタクリル酸:ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド) (30:20:50)
 MP-9 ポリアクリル酸:ポリアクリルアミド:ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド) (55:25:20)
 MP-10 ポリアクリル酸:ポリアクリルアミド:ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート) (40:50:10)
 MP-11 ポリメタクリル酸:ポリ(N, N-ジブチルアクリルアミド):ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:30:20)
 MP-12 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート):ポリアクリル酸:ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (30:15:55)
 MP-13 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート):ポリ(2-ヒドロキシアクリレート):ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (30:20:50)
 MP-14 ポリアクリル酸:ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド):ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート) (40:50:10)
 MP-15 ポリアクリル酸:ポリアクリルアミド:ポリ(2-N-メチルアミノエチルアクリレート) (55:25:20)
 MP-16 (ポリアクリルアミド-グラフト-ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)):ポリアクリル酸 (60:40)

本発明に用いられるポリマーは、一般によく知られているラジカル重合法(例えば、大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124~154頁などに詳しい。)によって重合するのがよく、溶液重合法を用いるのが好ましい。

【0052】溶液重合法を用いる場合は、各モノマーを適当な溶媒(例えば水、或いは水と水に混和しうる有機溶媒(例えば、メタノール、エタノール、アセトン、N, N-ジメチルホルムアルデヒドなど)との混合溶媒)に溶解した後、重合反応を行ってもよいし、また、

各モノマーを溶液中に滴下しながら重合反応を行ってもよい。その際滴下液中に、適当な補助溶媒(上記に同じ)を用いても構わない。

【0053】上記の溶液重合は、通常のラジカル開始剤(例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩のようなアゾ系開始剤、過硫酸カリウムのような過酸化剤開始剤)を用いて、一般に30℃ないし約100℃、好ましくは60℃ないし約95℃の温度で行われる。

【0054】本発明のスイッチ機能を有するグラフトポリマーは鎖状ポリマーにラジカルを発生させてからモノマーを共存させてグラフト化させてもよく、また重合中に連鎖移動剤を添加してポリマー末端に連鎖移動剤を付加させて重合を停止させ、この末端に反応性モノマーを反応させてポリマーを側鎖に持つマクロモノマーを合成し、それにモノマーを共存させて共重合させてもよい。グラフトポリマー合成例を下記に示す。

【0055】[GCP-8の合成例]

末端NH₂ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)の合成: 開始剤としてカリウムパーサルフェート、連鎖移動剤としてメルカプトエチルアミン・ハイドロクロライド、そしてN, N-ジメチルアクリルアミドを精製水中に溶解し、45℃、2時間重合する。重合後透析により精製し、主鎖(幹)の末端にアミノ基を有するポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)を得る。

【0056】側鎖にポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)を有するモノマー(マクロモノマー)の合成: 末端NH₂ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)とアクロイルクロライドとを、氷冷したジエチルエーテル中で激しく攪拌しながら炭酸カリウム水溶液を滴下し、水層よりマクロモノマーを得る。

【0057】グラフトポリマーの合成: ジメチルホルムアミド中にマクロモノマーとアクリル酸とを溶解し、開始剤としてアゼイソブチロニトリルを用いて70℃、2.5時間重合する。重合後、貧溶媒として酢酸エチルをこれに加え、再沈殿法により精製しGCP-8を得る。このように得られるグラフトポリマーの組成については、元素分析及び¹H-NMRにより確認する。上記合成により得られたグラフトポリマーGCP-8は確認の結果、ポリアクリル酸(幹ポリマー成分)が約40モル%、ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)(枝ポリマー成分)が約60モル%であった。また、マクロモノマーの重量平均分子量は20,000であった。

【0058】本発明のスイッチ機能を有するポリマーの分子量や重合度は、ある大きさ以上あれば本発明の効果に対して実質上大きな影響がないが、あまり高分子量になると、高沸点有機溶媒あるいは補助溶媒に溶解する際に時間がかかる等の問題を起こし易くなる。従って本発明に使用し得るポリマーの分子量は好ましくは100万以下2000以上、より好ましくは40万以下5000

以上、更に好ましくは15万以下1万以上である。

【0059】本発明のスイッチ機能を持つポリマーは色素形成カプラーあるいは高沸点溶媒とともに分散するか、あるいは親水性バインダー、例えばゼラチンとともに、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光層あるいは非感光層に含有させるのがよい。

【0060】本発明のスイッチ機能を持つポリマーを感光層に含有させる場合には、色素画像形成カプラー等の疎水性化合物、沸点が150℃以上の高沸点有機溶媒及び本発明のポリマーを、低沸点有機溶媒及び/または水に相溶性の有機溶媒の補助溶媒に溶解した溶液を、攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段により、界面活性剤を含むゼラチン水溶液などの親水性バインダー水溶液中に乳化した後、目的とする親水性バインダー層中に添加することによって得られる。また直に親水性バインダー層中に添加してもよい。

【0061】本発明に有用な高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル、リン酸エステル等のエステル類、有機酸アミド類、ケトン類、炭化水素化合物等を挙げることが出来る。これらの具体例としては、例えば特開平1-196048号公報4~7頁に記載の例示化合物A-1~A-120、8~9頁に記載の例示化合物II-1~II-29、14~15頁に記載の例示化合物H-1~H-22、特開平1-209446号公報3~7頁に記載の例示化合物S-1~S-69、特開昭63-253943号公報10~12頁に記載の例示化合物I-1~I-95等を挙げることができる。

【0062】また、本発明のスイッチ機能を持つポリマーを感光層に含有させる場合には、カプラーに対して5~300重量%使用するのが好ましく、更に50から200重量%使用するのが好ましい。

【0063】本発明のスイッチ機能を持つポリマーを含む乳化分散物を調製する際の補助有機溶媒に対する前記ポリマーの比率は、使用する前記ポリマーの種類によって異なるが、補助有機溶媒に対する溶解度、重合度、あるいはカプラーの溶解度等によっても変わる。通常、少なくともカプラー、高沸点溶媒及び前記ポリマーの三者を補助有機溶媒に溶解して、その溶液を水中もしくは親水性バインダー水溶液中に容易に分散することができる。親水性バインダー水溶液中に分散する粘度を低めるのに必要な量の補助有機溶媒を使用するのがよい。前記ポリマーの重合度が高い程、前記ポリマー溶液の粘度は高くなるので、前記ポリマーの補助有機溶媒に対する割合を前記ポリマー種及び共存させるカプラーや高沸点溶媒によらず一律にきめるのが難しいが、通常1:0.2から1:50(重量比)の範囲が好ましい。

【0064】一方、本発明のスイッチ機能を持つポリマーを非感光層に含有させても効果がある。非感光層に本発明のポリマーを含有させる場合、感光層と同様、乳化

分散した後、目的とする親水性バインダー層に添加してもよいし、直に添加してもよい。本発明のスイッチ機能を持つポリマーを添加する非感光層としては、感光層の外側の層に添加することが酸素バリヤー性を有効にする上で好ましい。よりこのましくは中間層、保護層、更に好ましくは保護層である。

【 0 0 6 5 】次に、本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料について述べる。

【 0 0 6 6 】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられる色素形成カプラーは、各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択され、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カプラー

が用いられる。しかしながら、目的に応じて上記組合せと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料を作ってもよい。

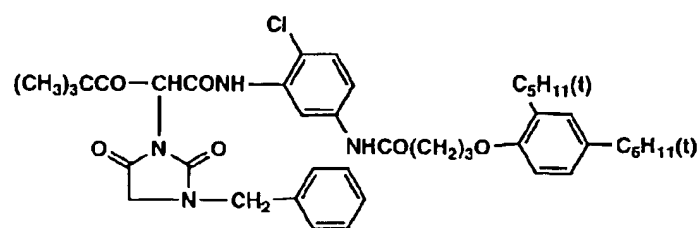
【 0 0 6 7 】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、イエロー色素形成カプラーとしてはアシルアセトアニリド系カプラーが好ましく用いられる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合物が本発明にはより好ましく用いられる。

【 0 0 6 8 】以下に、好ましく用いられるイエローカプラーの具体例を挙げる。

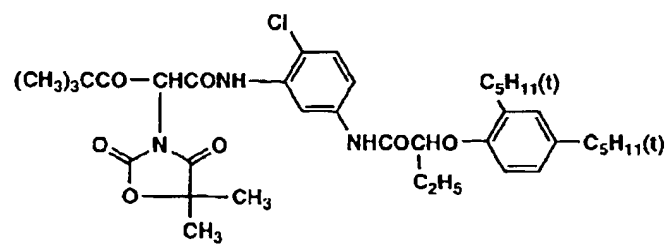
【 0 0 6 9 】

【 化 9 】

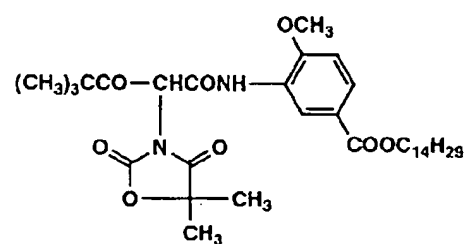
YC-1



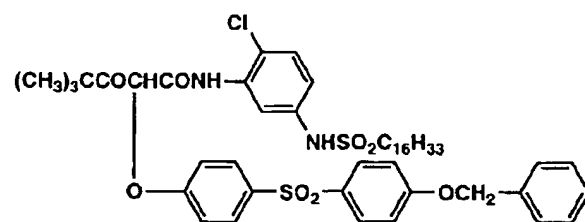
YC-2



YC-3



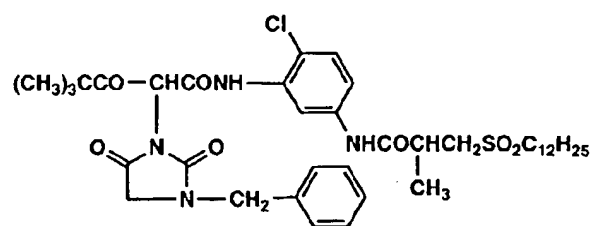
YC-4



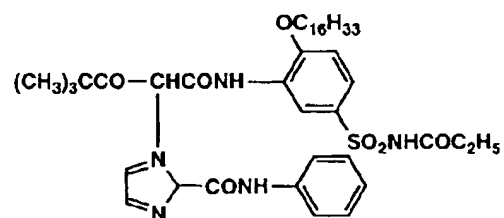
【0070】

【化10】

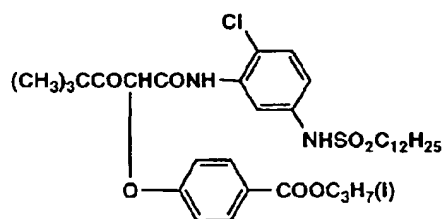
YC-5



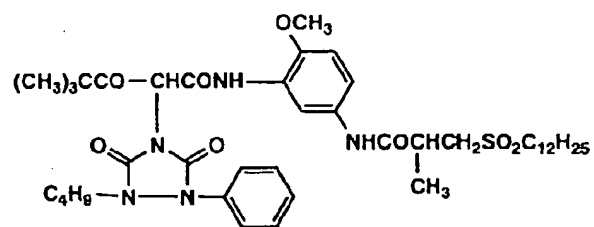
YC-6



YC-7



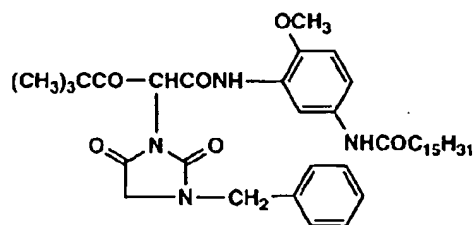
YC-8



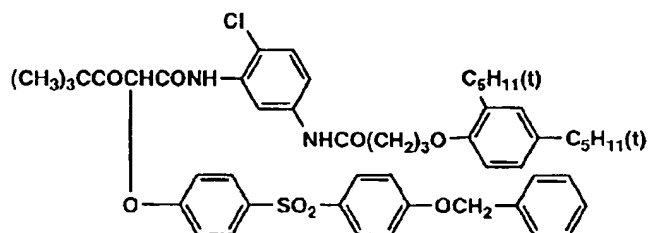
【0071】

【化11】

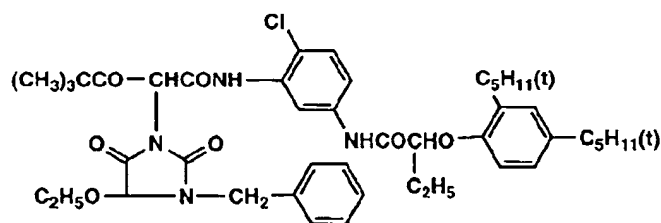
YC-9



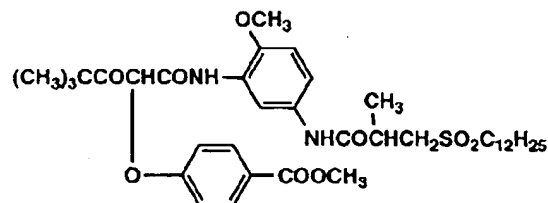
YC-10



YC-11



YC-12



【0072】更に、上記化合物以外にも、特開昭63-85631号公報7～16頁に記載の例示化合物Y-1～Y-146、同63-97951号公報6～10頁に記載の例示化合物Y-1～Y-98、特開平1-156748号公報18～20頁に記載の例示化合物Y-1～Y-24、同2-298943号公報4～7頁に記載の例示化合物I-1～I-50及び特開昭62-215272号公報114～120頁に記載の例示化合物Y-1～Y-48を挙げることができる。

【0073】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感

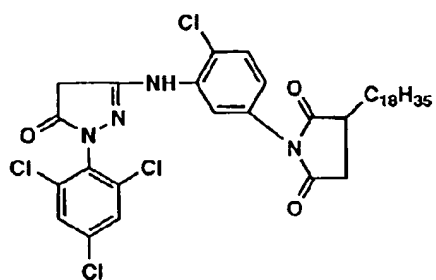
光材料におけるマゼンタ色素形成カプラーとしては、5-ピラゾロン系、ピラゾロアゾール系、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー等の公知のカプラーを用いることができる。

【0074】以下に、本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に好ましく用いられるマゼンタカプラーの具体例を挙げる。

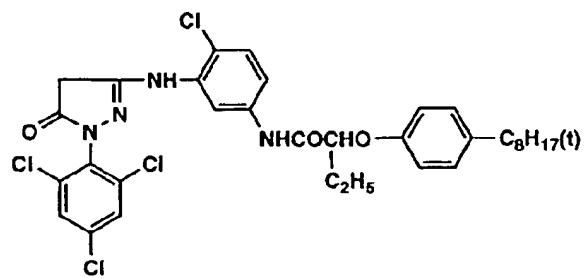
【0075】

【化12】

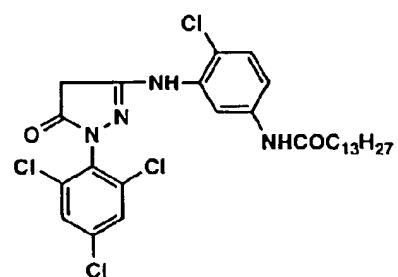
MC-1



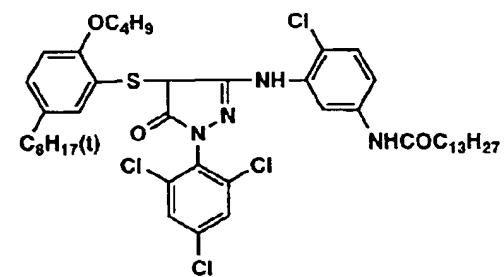
MC-2



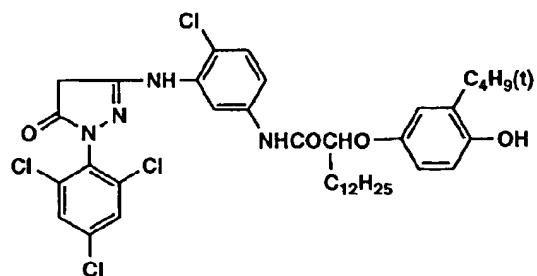
MC-3



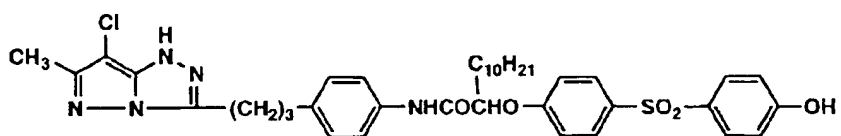
MC-4



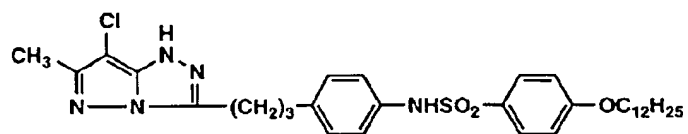
MC-5



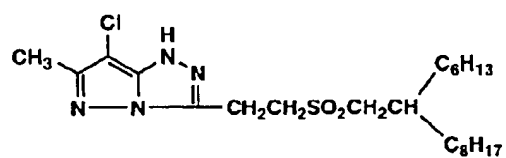
MC-6



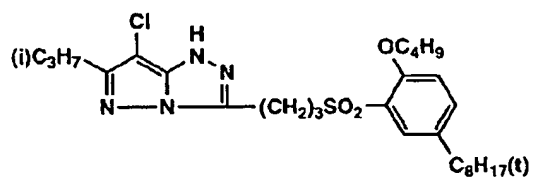
MC-7



MC-8

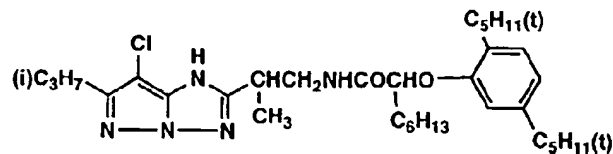


MC-9

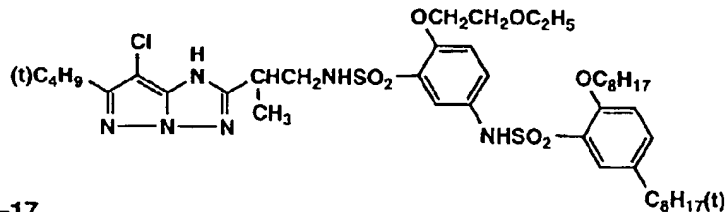


CCCC1=C(Cl)C(=NN1)N=N(CS(=O)(=O)CCCCCCCCCCCC)CCCCCCc1ccc(cc1)S2C(=N)N(C(C)C)N(C2C(=O)OCC)NS(=O)(=O)c3ccc(cc3)NS(=O)(=O)c4ccc(cc4)C8H17CC1=NC2=C(N1)N=CN=C2C(=N1)N(C)CCN(S(=O)(=O)c3ccc(OC(=O)CCOC)cc3)S(=O)(=O)c4ccc(OC17CCCCCCCCCCCCCCCC)cc4C17CCCCCCCCCCCCCCCCCC1=C(Cl)N2C(=N1)N(C)C(=N2)C(C)CNC(=O)C(=O)C3=CC(=CC=C3C4=CC=CC=C4C)C5=CC=CC=C5CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)Nc1ccc(NC(=O)N2C(=O)C(Sc3ccccc3C(=O)OCCc4ccccc4)C(=O)c5c(Cl)c(Cl)c(Cl)c(Cl)c5N2)c(Cl)c1

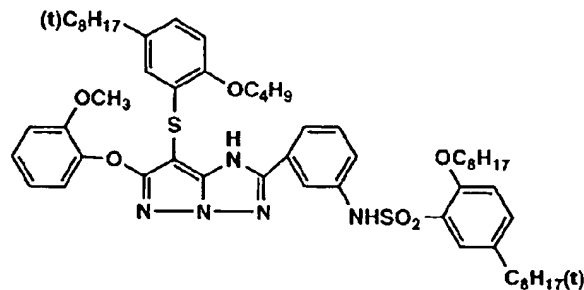
MC-15



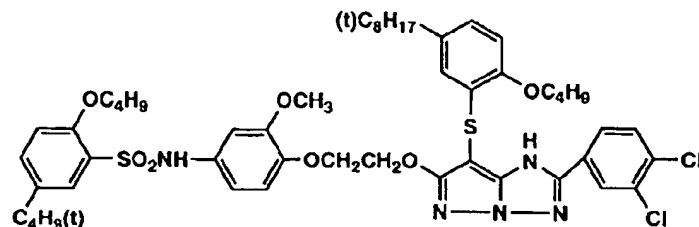
MC-16



MC-17



MC-18



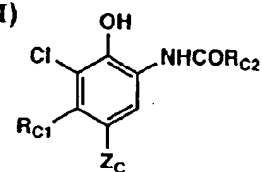
【0079】更に上記化合物以外にも、特開昭62-166339号公報18～32頁に記載の例示化合物1～223、特開平2-100048号公報5～6頁に記載の例示化合物M-1～M-29、同3-214155号公報9～12頁に記載の例示化合物M-1～M-30、及び特開昭62-215272号公報104～114頁に記載の例示化合物M-1～M-47等を挙げることができる。

【0080】次に、本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられているシアンカブラーについて説明する。本発明において、シアンカブラーとしてはいかなるものを用いてもよく制限はないが、本発明で用いられるシアンカブラーとしては、ナフトール系、イミダゾール系、のシアンカブラーが好ましい。更に好ましいシアンカブラーとして、下記一般式(C-I)及び一般式(C-II)で表されるシアンカブラーが挙げられる。

【0081】

【化16】

一般式(C-I)

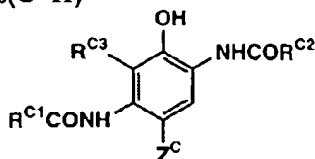


【0082】(式中、 R_{C1} は炭素原子数2～6のアルキル基を表す。 R_{C2} はバラスト基を表す。 Z_c は水素原子または発色現象主薬の酸化体との反応により離脱可能な原子または基を表す。)

【0083】

【化17】

一般式(C-II)



【0084】(式中、 R^{C1} はアルキル基またはアリール基を表す。 R^{C2} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を表す。 R^{C3} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。また、 R^{C1} と R^{C3} は共同して環を形成してもよい。 Z^C は水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な原子または基を表す)

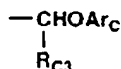
一般式(C-I)において、 R_{C1} で表されるアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、置換基を有するものも包含する。

【0085】 R_{C2} で表されるバラスト基がカプラーが適用される層からカプラーを実質的に他層へ拡散できないようにするのに十分な嵩張りをカプラー分子に与えるところの大きさと形状を有する有機基である。該バラスト基として好ましいものは下記一般式(C-I-A)で表されるものである。

【0086】

【化18】

一般式(C-I-A)



【0087】 R_{C3} は炭素数1~12のアルキル基を表し、 Ar_C はフェニル基等のアリール基を表し、このアリール基は置換基を有するものも包含する。

【0088】一般式(C-I)で表されるシアンカプラーの具体例としては、特開平1-156748号公報30頁右上欄から31頁左上欄に記載されている例示化合物PC-1~PC-19、特開昭62-249151号公報に記載されている例示化合物C-1~C-28の他、特公昭49-11572号、特開昭61-3142号、同61-9652号、同61-9653号、同61-39045号、同61-50136号、同61-99141号、同61-105545号等公報などに記載されているシアンカプラー及び後記シアンカプラーを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0089】一般式(C-II)において、 R^{C1} で表されるアルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、これらのアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、置換基を有するものも含む。

【0090】 R^{C1} で表されるアリール基としてはフェニル基が好ましく、置換基を有するものも含む。

【0091】 R^{C2} で表されるアルキル基としては、炭素

数1~32のものが好ましく、これらのアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、置換基を有するものも含む。

【0092】 R^{C2} で表されるシクロアルキル基としては、炭素数1~12のものが好ましく、これらのシクロアルキル基は置換基を有するものも含む。

【0093】 R^{C2} で表されるアリール基としては、フェニル基が好ましく、置換基を有するものも含む。

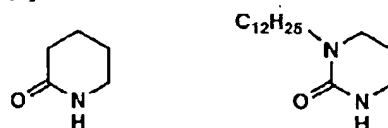
【0094】 R^{C2} で表される複素環基としては5~7員のもの好ましく、置換基を有するものを含み、また縮合していてもよい。

【0095】 R^{C3} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基は置換基を有するものも含むが、 R^{C3} は好ましくは水素原子である。

【0096】また、 R^{C1} と R^{C3} が共同して形成する環としては5~6員のもの好ましく、その例としては、

【0097】

【化19】



【0098】等が挙げられる。

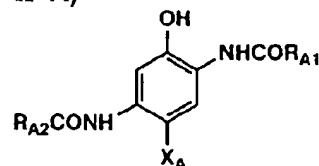
【0099】一般式(C-II)において、 Z^C で表される発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基及びイミド基が挙げられるが、好ましくは、ハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシ基である。

【0100】一般式(C-II)で表されるシアンカプラーのうち、特に好ましいものは、下記一般式(C-II-A)で示されるものである。

【0101】

【化20】

一般式(C-II-A)



【0102】式中、 R_{A1} は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されたフェニル基を表し、これらのフェニル基は更にハロゲン原子以外の置換基を有するものを含む。 R_{A2} は前記一般式(C-II)の R^{C1} と同義である。 X_A はハロゲン原子、アリールオキシ基またはアルコキシ基を表し、置換基を有するものを含む。

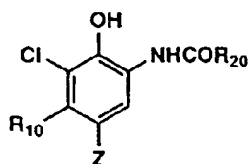
【0103】一般式(C-II)で表されるシアンカプラーの代表的具体例としては、特開昭63-96656号

公報に記載されている例示化合物C-1～C-25、特開平1-156748号公報左下欄～34頁左上欄に記載されている例示化合物C-1～C-25、特開平1-156748号公報32頁左下欄～34頁左上欄に記載されている例示化合物PC-II-1～PC-II-31の他、特開昭62-178962号公報7頁右下欄～9頁左下欄、特開昭60-225155号公報7頁左下欄～10頁右下欄、特開昭60-222853号公報6頁左上欄～8頁右下欄及び特開昭59-185335号公報

6頁左下欄～9頁左上欄に記載されていた2,5-ジアシルアミノ系シアンカブラー及び下記シアンカブラーが挙げられ、これらに記載されている方法に従って合成することができる。以下に、一般式(C-I)及び一般式(C-II)であらわされるシアンカブラーの具体例を示す。

【0104】

【化21】



カブラー	R ₁₀	Z	R ₂₀
C-1	—C ₂ H ₅	—Cl	—CH ₂ O——C ₅ H ₁₁ (t)
C-2	—C ₂ H ₅	—O——	—CHO——C ₅ H ₁₁ (t) C ₂ H ₅
C-3	—CH——	—Cl	—CHO——C ₁₅ H ₃₁ C ₂ H ₅
C-4	—C ₂ H ₅	—Cl	—CHO——C ₅ H ₁₁ (t) C ₂ H ₅
C-5	—C ₄ H ₉	—F	—CHO——SO ₂ ——OH C ₁₂ H ₂₅
C-6	—C ₂ H ₅	—F	—CHO——OH C ₁₂ H ₂₅ C ₄ H ₉ (t)
C-7	—C ₂ H ₅	—Cl	—(CH ₂) ₃ O——C ₅ H ₁₁ (t)
C-8	—C ₂ H ₅	—Cl	—CHO——NHSO ₂ C ₄ H ₉ C ₁₂ H ₂₆

【0105】

【化22】

カブラー	R ₁₀	Z	R ₂₀
C-9	-C ₂ H ₅	-Cl	
C-10	-CH(CH ₃) ₂	-Cl	-C ₁₈ H ₃₇
C-11	-C ₆ H ₁₃	-Cl	
C-12	-C ₃ H ₇	-Cl	
C-13	-C ₂ H ₄ NHC(=O)CH ₃	-Cl	
C-14	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-Cl	
C-15	-C ₂ H ₅	-Cl	
C-16	-C ₄ H ₉ (t)	-OCH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	
C-17	-C ₂ H ₅	-Cl	
C-18	-C ₂ H ₅	-Cl	

(22)

特開平11-174611

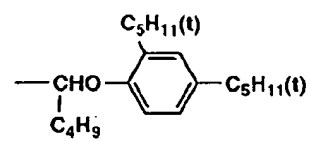
カブラー R₁₀

Z

R₂₀

C-19 —C₂H₅

—Cl



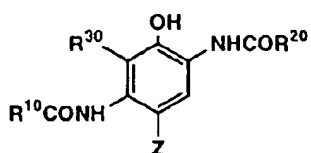
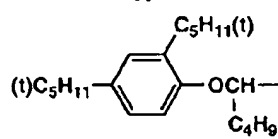
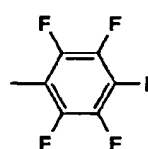
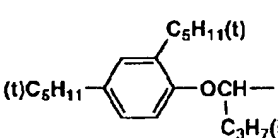
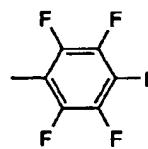
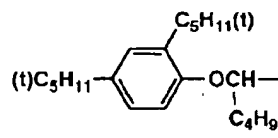
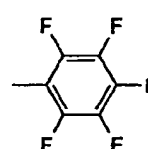
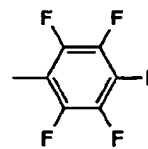
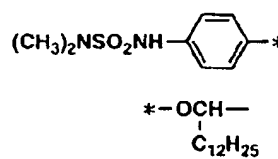
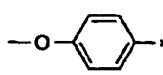
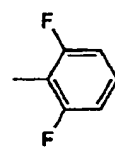
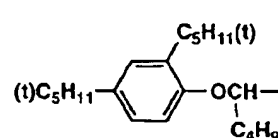
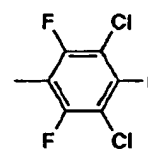
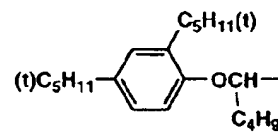
C-20 —C₂H₅

—Cl

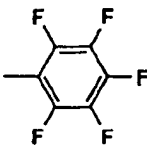
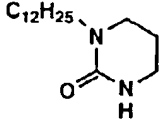
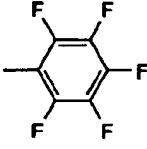
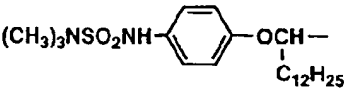
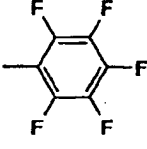
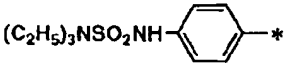
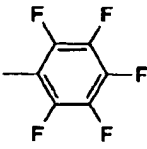
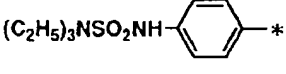
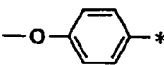
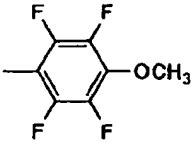
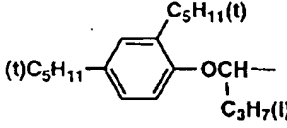
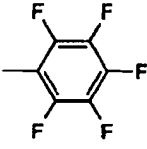
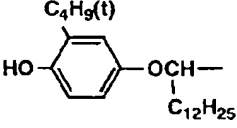
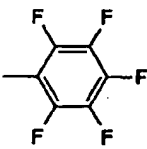
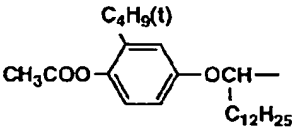
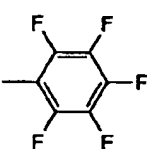
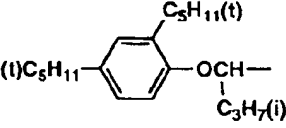
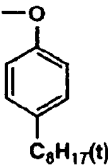
—C₁₅H₃₁(n)

【0107】

【化24】

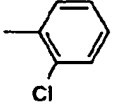
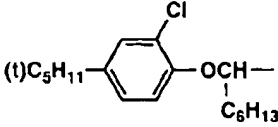
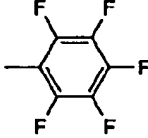
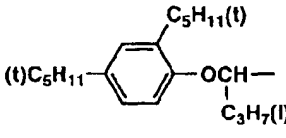
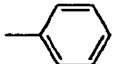
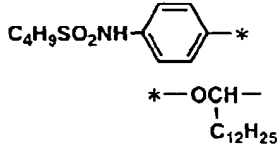
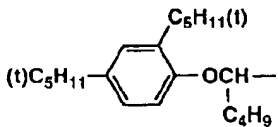
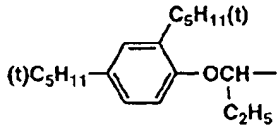

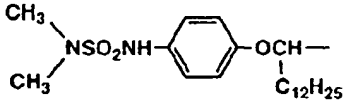
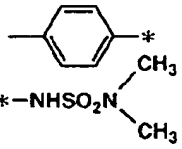
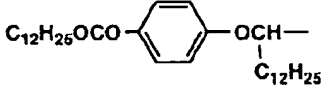
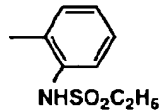
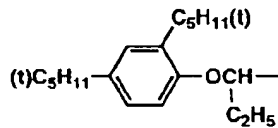
				
カブラー	R ²⁰	R ¹⁰	R ³⁰	Z
PC-1	—(CF ₂) ₄ H		H	—Cl
PC-2			H	—Cl
PC-3			H	—Cl
PC-4		C ₁₆ H ₃₃ —	—Cl	—Cl
PC-5			H	 *—C ₈ H ₁₇ (t)
PC-6			H	H
PC-7			H	—Cl

カプラー	R^{20}	R^{10}	R^{30}	Z
PC-8			H	-Cl
PC-9			H	
PC-10			H	-Cl
PC-11			H	-Cl
PC-12			H	
PC-13			H	-Cl
PC-14			H	-Cl
PC-15				-Cl
			R^{10} と R^{30} と共同	

カブラー	R ²⁰	R ¹⁰	R ³⁰	Z
PC-16				-Cl
PC-17			H	-Cl
PC-18		 * -OCH2-C12H25	H	-Cl
PC-19		 * -OCH2-C12H25	H	 *-OCH3
PC-20			H	-Cl
PC-21			H	-Cl
PC-22			H	-Cl
PC-23			H	

【0110】

【化27】

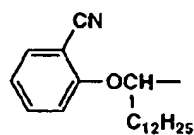
カプラー	R^{20}	R^{10}	R^{30}	Z
PC-24			H	-Cl
PC-25			H	-OCH2CO-* *-NH(CH2)2-* *-OCH3
PC-26			H	-Cl
PC-27	-C3F7		H	H
PC-28	-C3F7		H	H
PC-29			H	-Cl
PC-30			-OCH3	-Cl
PC-31			H	-Cl

【0111】

カプラー R^{20}

PC-32 -C3F7

【化28】

 R^{10} R^{30} Z

【0112】シアンカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

【0113】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃化銀等の任意

のハロゲン化銀が挙げられる。

【0114】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀粒子は、90モル%以上の塩化銀含有率を有しており、臭化銀含有率は10モル%以下、沃化銀含有率は0.5モル%以下であることが好ましい。更に好ましくは、臭化銀含有率が0.1~2モル%の塩臭化銀である。該ハロゲン化銀粒子は、単独で用いてもよいし、組成の異なる他のハロゲン化銀粒子と混合して用いてもよい。また、塩化銀含有率が90モル%以下のハロゲン化銀粒子と混合して用いてもよい。また、90モル%以上の塩化銀含有率を有するハロゲン化銀粒子が含有されるハロゲン化銀乳剤層においては、該乳剤層に含有される全ハロゲン化銀粒子に占める塩化銀含有率90モル%以上のハロゲン化銀粒子の割合は60重量%以上、好ましくは80重量%以上である。ハロゲン化銀粒子の組成は、粒子内部から外部に至るまで均一なものであってもよいし、粒子内部と外部の組成が異なってもよい。又、粒子内部と外部の組成が異なる場合、連続的に組成が変化してもよいし、不連続であってもよい。

【0115】ハロゲン化銀粒子の粒子径は特に制限はないが、迅速処理性及び感度等、他の写真性能等考慮すると、好ましくは0.2~1.6 μm 、更に好ましくは0.25~1.2 μm の範囲である。

【0116】ハロゲン化銀粒子の粒子径の分布は、多分散であってもよいし、単分散であってもよい。好ましくはハロゲン化銀粒子の粒径分布において、その変動係数が0.22以下、更に好ましくは0.15以下の単分散ハロゲン化銀粒子である。ここで変動係数は粒径分布の広さを示す係数であり、次式によって定義される。

【0117】変動係数=粒径分布の標準偏差/平均粒径
本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれかで得られたものでもよい。又、粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子を作った後、成長させてもよい。種粒子を作る方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。又、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化塩を反応させる形式としては、順混合法、逆混合法、同時混合法、それらの組合せなど、いずれでもよいが、同時混合法で得られたものが好ましい。更に同時混合法の一形式として、特開昭54-48521号等公報に記載されているpAgコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

【0118】更に必要であればチオエーテル、イミダゾール等のハロゲン化銀溶剤を用いてもよい。又、メルカプト基含有化合物、含窒素ヘテロ環化合物又は増感色素のような化合物をハロゲン化銀粒子の形成時、又は粒子形成終了の後に添加して用いてもよい。

【0119】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子の形状は、任意の

ものを用いることができる。好ましい一つの例は、{100}面を結晶表面として有する立方体である。又、米国特許第4183756号及び同4225666号等明細書、特開昭55-26589号及び特公昭55-42737号等公報や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photogr. J.)、21巻、39(1973)等の文献に記載された方法により、8面体、14面体、12面体等の形状を有する粒子を作り、これを用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、単一の形状からなる粒子でも、種々の形状の粒子が混合されたものでもよい。

【0120】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、ハロゲン化銀粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(錯塩を含む)、ロジウム塩(錯塩を含む)、鉄塩(錯塩を含む)を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び/又は粒子表面に包含させることができ、又、適当な還元的雰囲気下に置くことにより、粒子内部及び/又は粒子表面に還元増感核を付与することができる。

【0121】ハロゲン化銀粒子を含有する乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。

【0122】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成される粒子であってもよく、又、主として粒子内部に形成される粒子でもよい。好ましくは潜像が主として表面に形成される粒子である。

【0123】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳剤は常法により化学増感することが出来る。即ち、銀イオンと反応できる硫黄を含む化合物や、活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独又は組み合わせて用いることができる。

【0124】また、乳剤は、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素等を用いることができる。これらの具体例としては、例えば特開平3-274548号公報76~82頁に記載された例示化合物BS-1~BS-9、GS-1~GS-5、RS-1~RS-8及びIRS-1~IRS-10等を挙げることができる。又、これらに組み合わせて用いることのできる強色増感剤としては、例えば特開平3-274548号公報84~85頁に記載された例示化合物SS-1~SS-9等を挙げることができる。

【0125】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料には、色カブリ防止剤、画像安定化剤、硬膜剤、可塑剤、イラジエーション防止染料、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マツト剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。これらの化合物については、例えば特開昭62-215272号、同63-46436号等公報に記載されている。

【0126】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理において発色現像液に使用される発色現像主薬は、種々のカラー写真プロセスにおいて広範囲に使用されているアミノフェノール及びp-フェニレンジアミン系化合物が用いられる。特に、芳香族第1級アミン系発色現像主薬が好ましく用いられる。

【0127】芳香族第1級アミン現像主薬としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0128】(1) N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩

(2) N-メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩

(3) 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)トルエン

(4) N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩

(5) N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩

(6) 4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン

(7) 4-アミノ-N-(β-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン・p-トルエンスルホン酸塩

(8) 4-アミノ-N-エチル-N-(α-ヒドロキシプロピル)-3-メチルアニリン・p-トルエンスルホン酸塩

これらの発色現像主薬は、現像液1リットル当たり0.001~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、0.005~0.2モルの範囲で使用することがより好ましい。

【0129】発色現像液には、前記の発色現像主薬に加えて、既知の現像液成分化合物を添加することができる。通常、pH緩衝作用を有するアルカリ剤、塩化物イオン、ベンゾトリアゾール類等の現像抑制剤、保恒剤、キレート剤などが用いられる。

【0130】上記発色現像液に用いられるアルカリ剤としては、炭酸カリウム、硼酸カリウム、燐酸三ナトリウムなどが用いられ、主にpH調整等の目的に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。発色現像液のpHは9~12であることが一般的であり、9.5~11が好ましく用いられる。

【0131】現像抑制の目的には、ハロゲン化物イオン

が用いられることが多いが、現像処理の迅速化を図るためには主に塩化物イオンが用いられ、塩化カリウム、塩化ナトリウム等が用いられる。塩化物イオンの量は、おおよそ発色現像液1リットル当たり 3.0×10^{-2} モル以上、好ましくは 4.0×10^{-2} ~ 5.0×10^{-1} モルである。臭化物イオンは現像を抑制する効果が大きく、おおよそ発色現像液1リットル当たり 1.0×10^{-3} モル以下、好ましくは 5.0×10^{-4} 以下であることが望ましい。

【0132】保恒剤としては、ヒドロキシルアミン誘導体(ヒドロキシルアミンを除く)、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジドアミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類等が特に有効な有機保恒剤である。特に、ジエチルヒドロキシルアミンのようなジアルキル置換のヒドロキシルアミン類、トリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類が好ましく用いられる。

【0133】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液に用いられるキレート剤としては、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸等の化合物が用いられる。特に、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸が好ましく用いられる。

【0134】発色現像温度は通常15℃以上であり一般的には20~50℃の範囲である。又、迅速処理の為に30℃以上で行うことが好ましい。

【0135】発色現像処理時間は一般的には10秒~4分であるが、迅速を目的とした場合は10秒~1分の範囲で行われるのが好ましく、更に迅速化が要求される場合には10~30秒の範囲で行われるのが好ましい。

【0136】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発色現像処理後、漂白処理及び定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。又、水洗処理の代替として、安定化処理を行ってもよい。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理に用いる現像処理装置としては、処理槽に配置されたローラーにハロゲン化銀カラー写真感光材料を挟んで搬送するローラートランスポートタイプであっても、ベルトにハロゲン化銀カラー写真感光材料を固定して搬送するエンドレスベルト方式であってもよいが、特に処理槽をスリット状に形成して、この処理槽に処理液を供給すると共にハロゲン化銀カラー写真感光材料を搬送する方式でもよい。

【0137】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0138】実施例1

紙支持体の片面にポリエチレンを、もう一方の面(乳剤層塗布面)に酸化チタンを含有するポリエチレンをラミネートした支持体上に、表1及び表2に示す構成の各層をスライドホッパーを用いて多層同時に塗設し、多層カラーハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料101を作製した。塗布液は下記の如く調製した。

【0139】(第1層塗布液)イエローカブラー(YC-8)26.7g、色素画像安定化剤(ST-1)10.0g、(ST-2)6.67g、ステイン防止剤(HQ-1)0.67g及び高沸点有機溶媒(DNP)6.67gに酢酸エチル60mlを加えて溶解し、この溶液を20%界面活性剤(SU-2)7mlを含有する10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザ

ーを用いて乳化分散させてイエローカブラー分散液を作製した。この分散液を下記条件にて作製した青感性ハロゲン化銀乳剤(銀8.67g含有)と混合し、更にイラジエーション防止染料(AI-3)を加え、第1層塗布液を調製した。

【0140】(第2層～第7層塗布液)第2層～第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に下記のごとく調製した。また、硬膜剤として第2層及び第4層に(HH-1)を、第7層に(HH-2)を添加した。塗布助剤として界面活性剤(SU-1)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。

【0141】

【表1】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第7層	ゼラチン	1.00
第6層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン	0.40
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.10
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.04
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.16
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.01
	DNP	0.20
	PVP	0.03
	イラジエーション防止染料(AI-2)	0.02
第5層 (赤感層)	ゼラチン	1.30
	赤感性塩臭化銀乳剤(Em-R)	0.21
	シアンカブラー(C-4)	0.60*
	色素画像安定化剤(UVX)	0.20
	ステイン防止剤(HQ-3)	0.02
	HBS-1	0.30
第4層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン	0.90
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.28
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.09
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.38
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.03
	DNP	0.40

* ミリモル/m²

【0142】

【表2】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第3層 (緑感層)	ゼラチン	1.20
	緑感性塩化銀乳剤(Em-G)	0.12
	マゼンタカプラー(MC-13)	0.30
	色素画像安定化剤(ST-3)	0.15
	色素画像安定化剤(ST-4)	0.02
	色素画像安定化剤(ST-5)	0.03
	HBS-2	0.20
	イラジエーション防止染料(AI-1)	0.01
第2層 (中間層)	ゼラチン	1.20
	ステイン防止剤(HQ-2)	0.10
	DIDP	0.06
	防黴剤(F-1)	0.002
第1層 (青感層)	ゼラチン	1.20
	青感性塩化銀乳剤(Em-B)	0.26
	イエローカプラー(YC-8)	0.80
	色素画像安定化剤(ST-1)	0.30
	色素画像安定化剤(ST-2)	0.20
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.02
	イラジエーション防止染料(AI-3)	0.01
	DNP	0.20
支持体	ポリエチレンラミネート紙	

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

【0143】なお、各層に用いられた添加剤は以下の通りである。

【0144】HH-1：テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン

HH-2：2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム

SU-1：トリ-*i*-プロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

SU-2：スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル・ナトリウム

SU-3：スルホ琥珀酸ジ(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)エステル・ナトリウム

DOP：ジオクチルフタレート

DNP：ジノニルフタレート

DIDP：ジ-*i*-デシルフタレート

PVP：ポリビニルピロリドン

HBS-1：ジ(シクロヘキシル)フタレート

HBS-2：トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェートとトリクレジルホスフェ

ートの2：1(容量比)混合物

HQ-1：2,5-ジ-*o*-オクチルハイドロキノ

HQ-2：2-ヘキサデシル-5-メチルハイドロキノ

ン

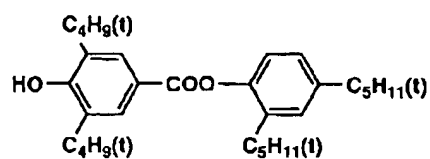
HQ-3：2-ヘキサデシルハイドロキノ

F-1：5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オン

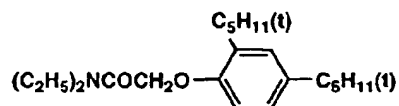
【0145】

【化29】

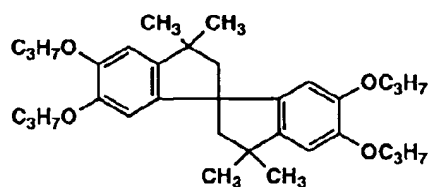
ST-1



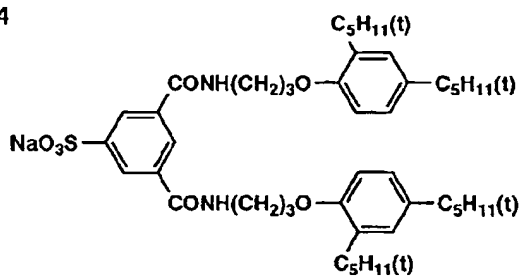
ST-2



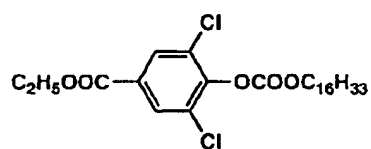
ST-3



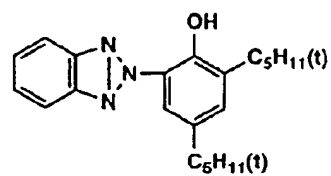
ST-4



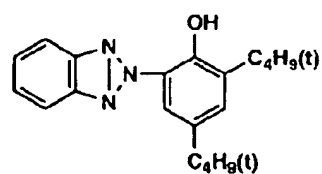
ST-5



UV-1



UV-2

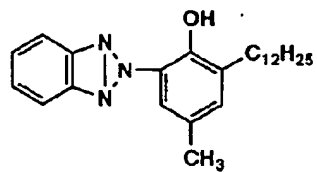


【0146】
【化30】

【0147】

【化31】

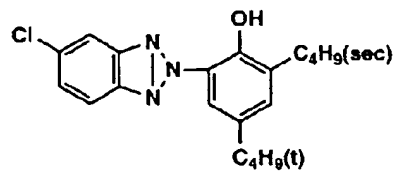
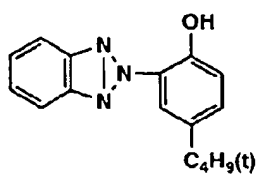
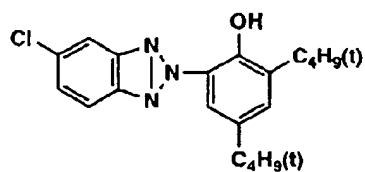
UV-3



【0148】

【化32】

UVX



上記3種の2:4:4 の混合物(重量比)

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
増感色素 D-1
増感色素 D-4

(緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)の調製)(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして、平均粒径 $0.43\mu\text{m}$ 、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-2を得た。

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
増感色素 D-2

(赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)の調製)(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして、平均粒径 $0.50\mu\text{m}$ 、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-3を得た。

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
増感色素 D-3
STAB-1:1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

【0157】

0.8mg/モルAgX
0.5mg/モルAgX
 6×10^{-4} モル/モルAgX
 4×10^{-4} モル/モルAgX
 1×10^{-4} モル/モルAgX

【0153】EMP-2に対し、下記化合物を用いて55℃で120分化学熟成を行い、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)を得た。

【0154】

1.5mg/モルAgX
1.0mg/モルAgX
 6×10^{-4} モル/モルAgX
 4×10^{-4} モル/モルAgX

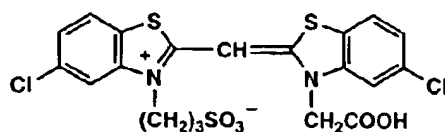
【0155】EMP-3に対し、下記化合物を用いて60℃で90分化学熟成を行い、赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

【0156】

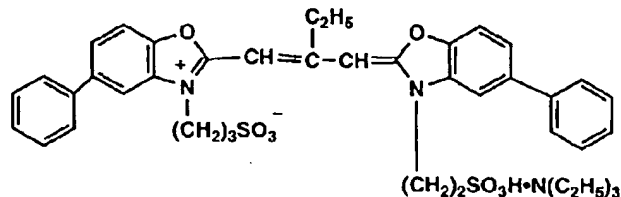
1.8mg/モルAgX
2.0mg/モルAgX
 6×10^{-4} モル/モルAgX
 1×10^{-4} モル/モルAgX

【化33】

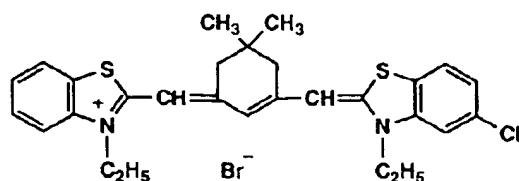
D-1



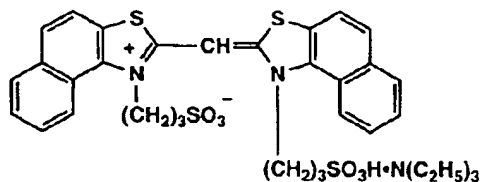
D-2



D-3



D-4



【0158】試料101に用いた第1層(青感層)に下記表3に示すようなスイッチ機能を有するポリマー及びスイッチ機能を持たないポリマーを添加して、それぞれの第1層とし、更に試料101と同様の中間層(第2層)、緑感性ハロゲン化銀乳剤層(第3層)、紫外線吸収層(第4層)、赤感性ハロゲン化銀乳剤層(第5層)、紫外線吸収層(第6層)及び保護層(第7層)を試料101と同様に同時重層して試料102~109を作製した。

【0159】なお、試料110から114は下記スイッチ機能を持たないポリマーを用いて同様に作製し、比較試料とした。

【0160】PO-1: ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)

PO-2: ポリアクリル酸ナトリウム

PO-3: ポリブチルアクリレート

PO-4: ポリ(ブチルアクリレート-コースチレン-

コーメチルメタクリレート)(40:20:40)

PO-5: ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド-
コーアクリル酸ナトリウム)(80:20)

【0161】

【表3】

試料	ポリマー	暗褪色性(%)	現像進行性	
101	-	50	0.24	比較例
102	MP-11	80	0.29	実施例
103	GTP-2	93	0.25	実施例
104	MP-13	90	0.31	実施例
105	MP-1	86	0.33	実施例
106	GCP-8	83	0.29	実施例
107	RCP-4	83	0.30	実施例
108	GTP-5	88	0.32	実施例
109	BCP-3	79	0.33	実施例
110	PO-1	62	0.11	比較例
111	PO-2	53	0.22	比較例
112	PO-3	60	0.14	比較例
113	PO-4	55	0.09	比較例
114	PO-5	67	0.16	比較例

【0162】〈暗褪色性の評価方法〉常法に従って青色光によってウェッジ露光後、下記の処理工程に従って処理した試料を85℃、60%RH条件下に20日間保管し、初濃度1.0における色素画像の残存率(%)を求めた。色素画像の残存率が高い方が暗褪色性が小さいという評価となる。

【0163】

処理工程	処理温度	時 間
発色現像	35.0±0.3℃	45秒
漂白定着	35.0±0.5℃	45秒
安定化	30～34℃	90秒
乾 燥	60～80℃	60秒

各処理液の組成を以下に示す。なお、各処理液の補充量は1である。

はハロゲン化銀カラー写真感光材料1m²当たり80m 【0164】

発色現像液	タンク液	補充液
純水	800ml	800ml
トリエタノールアミン	10g	18g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g	9g
塩化カリウム	2.4g	-
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	1.0g	1.8g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド		
エチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.4g	8.2g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジルスルホン酸誘導体)	1.0g	1.8g
炭酸カリウム	27g	27g
水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpHを10.10に、補充液はpHを10.60に調整する。		

【0165】

漂白定着液(タンク液と補充液は同一)	
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100ml
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml
水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpHを5.7に調整する。	

【0166】

安定化液(タンク液と補充液は同一)	
F-1	1.0g
エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
水酸化アンモニウム(20%水溶液)	3.0g

蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)

1.5g

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又は水酸化カリウムでpHを7.0に調整する。

【0167】〈現像進行性の評価〉暗褪色評価同様、上方に従って青色光によってウェッジ露光を行い、上記処理を施す際に発色現像時間を15、30、45秒と変えて行った。得られたイエロー色素画像をPDA65濃度計(コニカ(株)製)を用いて青濃度を測定し、現像進行性の目安とした。ここでの数値は45秒現像処理での最大発色濃度(D_{45})を1とした時の現像時間15秒時の最大発色濃度を用いた。すなわち、この値が1に近いほど現像進行性が早いことを意味する。

【0168】(結果)表3から明らかなように、ポリマーを含有されていない試料101は現像進行性も悪く、色素画像残存率が低く暗褪色が起こり易い。一方、本発明以外のスイッチ機能を持たないポリマーを用いた試料110~114は暗褪色は若干起こり難かったものの現像進行性が遅く、これに対して本発明のスイッチ機能を有するポリマーを添加した試料102~109は暗褪色も起こり難く、かつ現像進行性にも優れた試料であることがわかる。

【0169】実施例2

実施例1に用いたスイッチ機能を有するポリマーを試料101に用いた第7層に表4に示すように添加し、本発明のスイッチ機能を有するポリマーを添加したものを試料202~209とし、本発明でないポリマーを添加したものを試料210~214とした。なお添加量は0.5g/m²とした。暗褪色性と現像進行性を評価した結果を表4に示した。

【0170】

【表4】

試料	ポリマー	暗褪色性(%)	現像進行性	
101	—	50	0.24	比較例
202	MP-11	83	0.31	実施例
203	GTP-2	88	0.34	実施例
204	MP-13	83	0.33	実施例
205	MP-1	80	0.35	実施例
206	GCP-8	76	0.30	実施例
207	RCP-4	80	0.32	実施例
208	GTP-5	83	0.36	実施例
209	BCP-3	81	0.35	実施例
210	PO-1	67	0.14	比較例
211	PO-2	53	0.23	比較例
212	PO-3	57	0.15	比較例
213	PO-4	58	0.15	比較例
214	PO-5	63	0.18	比較例

【0171】(結果)表4から明らかなように、第7層(保護層)にスイッチ機能を有するポリマーを添加しない試料とスイッチ機能を持たないポリマーを用いた試料に比べ、本発明のスイッチ機能を有するポリマーを用いた試料は非常に色素画像残存率が高く、暗褪色が起こり難く、かつ現像進行性に優れたものであることがわかる。

【0172】

【発明の効果】暗褪色が起こり難く、かつ現像進行性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料をスイッチ機能を有するポリマーをハロゲン化銀カラー写真感光材料を構成する層に加えることによって得ることが出来る。